

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 3/34, 7/00, C08L 25/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53670
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02110		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 2000 (10.03.00)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 199 10 917.6 11. März 1999 (11.03.99) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BARGHOORN, Peter [DE/DE]; Neugasse 21a, D-67169 Kallstadt (DE). FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). GÖRRISSEN, Heiner [DE/DE]; Im Zinkig 112, D-67069 Ludwigshafen (DE). ITTEMANN, Peter [DE/DE]; Sandtorferweg 34, D-68623 Lampertheim (DE). NIESSNER, Norbert [DE/DE]; Im Hang 17, D-67159 Friedelsheim (DE).			
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isbruck Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			

(54) Title: STYRENE COPOLYMERS WITH IMPROVED RESISTANCE TO CHEMICALS**(54) Bezeichnung:** STYROLCOPOLYMERISATE MIT VERBESSERTER CHEMIKALIENBESTÄNDIGKEIT**(57) Abstract**

The invention relates to the use of sheet silicates for improving the resistance to chemicals, reducing the swelling and improving the stress-cracking resistance of styrene copolymers. The invention also relates to corresponding styrene copolymers and a method of preparing same.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Schichtsilikaten zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit, Verringerung der Quellung und Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit von Styrolcopolymerisaten, entsprechende Styrolcopolymerisate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Malí	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Styrolcopolymerisate mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit

Die Erfindung betrifft Styrolcopolymerisate mit verbesserter Chemikalien-beständigkeit.

Styrolcopolymerisate zeichnen sich durch sehr gute Eigenschaften aus und sind daher vielfältig einsetzbar. Für verschiedene Anwendungen ist eine Verbesserung ihres Eigenschaftsprofils jedoch wünschenswert. Eine solche Verbesserung kann 15 durch Zugabe von weiteren Komponenten zu einer Styrolcopolymerisatmischung erreicht werden.

Aus EP-A 0 590 390 sind thermoplastische Formmassen bekannt, die auch nach der Verarbeitung zum fertigen Formteil einen verbesserten Farbton aufweisen. 20 Eine solche Verbesserung des Rohtons der thermoplastischen Formmassen wird durch Zusatz von Zeolithen oder Schichtsilikaten des Kaolin-, Serpentin- und Bentonit-Typs erreicht.

Aus H. Domininghaus, Plastics for Engineers, Carl Hanser Verlag, München, 25 1993, Kap. 17, Seite 213 ist bekannt, daß die Chemikalienbeständigkeit von SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymeren) mit steigendem Acrylnitrilgehalt ansteigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Chemikalienbeständigkeit von Styrolcopolymerisaten weiter zu verbessern, insbesondere von Styrolco-polymerisaten mit niedrigen Acrylnitrilgehalten.

²

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Schichtsilikaten zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit, Verringerung der Quellung und Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit von Styrolcopolymerisaten gelöst.

5 Durch eine Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit, eine geringe Quellung und eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit der Styrolcopolymerisate kann die Einsatzbreite dieser Polymerisate erweitert werden.

10 Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Schichtsilikaten in Styrolcopolymerisaten wird insbesondere die Chemikalienbeständigkeit gegenüber Chemikalien, ausgewählt aus Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, C₃- bis C₈-Alkanen, Benzin, Superbenzin, Diesel, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Salzen des Hypochlorits und Natriumdichlorisocyanat-Dihydrat verbessert.

15

Geeignete Schichtsilikate sind beispielsweise in Holleman, Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1985, Seiten 771 bis 776, aufgeführt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate ausgewählt aus Kaolinit-, Serpentin-Typen, Pyrophyllit, glimmerartigen Silikaten und Glimmer eingesetzt, ganz besonders bevorzugt ist Glimmer.

20 Dabei sind unter Styrolcopolymerisaten Copolymerisate zu verstehen, die aus Styrol oder Styrolderivaten und Comonomeren und gegebenenfalls weiteren Komponenten aufgebaut sind.

25

Bevorzugt ist die Verwendung von Schichtsilikaten in Styrolcopolymerisaten, die (das Schichtsilikat eingeschlossen) aus den Komponenten A, C und gegebenenfalls B, D und E aufgebaut sind, mit:

30 a: 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, einer Hartkomponente aus einem oder mehreren Copolymerisaten von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-% beträgt, als Komponente A,

b: 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, mindestens eines Propfcopolymerisats B aus

5 b1: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen teilchenförmigen Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C als Komponente B1 und

10 b2: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer Ppropfaulage aus Polystyrol oder einem Copolymerisat von Styrol und/oder α-Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-% beträgt, als Komponente B2,

wobei die Summe der eingesetzten Komponenten A + B 10 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, beträgt,

15 c: 0,05 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, eines Schichtsilikats, als Komponente C,

d: 0 bis 90 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, mindestens eines Polycarbonates als Komponente D,

20 e: 0 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, weiterer üblicher Hilfs- und Füllstoffe als Komponente E.

Zur Ausrüstung mit Schichtsilikaten zur Erhöhung der Chemikalienbeständigkeit geeignete Styrolcopolymerisate mit den Komponenten A, B, D und E sind dabei beispielsweise in DE-A 29 01 576 und DE-A 38 21 481 beschrieben.

In den Styrolcopolymerisaten beträgt der Anteil der Komponente A, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 80 Gew.-%. Der Anteil der Komponente B beträgt, bezogen auf die 30 Summe der Komponenten A + B, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, wobei die Summe der Komponenten A + B bevorzugt 10 bis 80 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 12 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, beträgt. Der Anteil der Komponente C

4

beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, vorzugsweise 0,15 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,15 bis 3 Gew.-Teile. Der Anteil der Komponente D beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 33 bis 90
5 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-Teile. Der Anteil der Komponente E beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0 bis 12 Gew.-Teile.

10 In Komponente A beträgt der Anteil an Acrylnitril vorzugsweise weniger als 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 27 Gew.-%.

In Komponente B beträgt der Anteil der Komponente B1 vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, der Anteil der Komponente B2 vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%. Dabei beträgt der Anteil an Acrylnitril in Komponente B2 vorzugsweise weniger als 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 27 Gew.-%.

Als Komponente C geeignete Schichtsilikate sind vorzugsweise ausgewählt aus
20 Kaolinit-, Serpentin-Typen, Pyrophyllit, glimmerartigen Silikaten und Glimmer, wobei Glimmer besonders bevorzugt ist. Dabei sollen im Sinne der vorliegenden Erfindung unter Kaolinit-Typen auch Kaolin und unter glimmerartigen Silikaten auch Bentonit verstanden werden.

25

Komponente A

Komponente A weist vorzugsweise eine Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) von 50 bis 120 ml/g, besonders bevorzugt 52 bis 110 ml/g und insbesondere 55 bis 100 ml/g auf. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Derartige Copolymerisate erhält man in bekannter Weise durch Masse-, Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation, wobei Masse- und

Lösungspolymerisation bevorzugt sind. Einzelheiten dieser Verfahren sind beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Herausgeber R. Vieweg und G. Daumiller, Band V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München 1969, Seite 118 ff. beschrieben.

5 Komponente B

Komponente B ist ein Ppropfcopolymerisat mit einer kautschukelastischen teilchenförmigen Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Dabei kann die Ppropfgrundlage aus allen bekannten geeigneten kau-
10 tschukelastischen Polymeren ausgewählt sein. Vorzugsweise handelt es sich um ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol)-, ASA (Acrylnitril/Styrol/Alkylacrylat)-Kautschuke, worin anstelle von Styrol auch ein Styrolderivat und anstelle von Butadien auch ein anderes Dien eingesetzt werden kann, oder EPDM-, Siloxan- oder andere Kautschuke.

15

Vorzugsweise ist Komponente B1 mindestens ein (Co)polymerisat aus

- 20 b11: 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-% mindestens eines konjugierten Diens, eines C₁₋₁₀-Alkylacrylats oder Gemischen davon als Komponente B11,
- b12: 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines von Komponente B11 verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente B12 und
- 25 b13: 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 6 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren als Komponente B13.

Als Komponente B11 kommen konjugierte Diene, insbesondere Butadien, Isopren, Chloropren oder Gemische davon wie auch die nachstehend aufgeführten C₁₋₁₀-Alkylacrylate, bevorzugt C₁₋₈-Alkylacrylate, und Gemische davon in Betracht.
30 Bevorzugt verwendet man Butadien oder Isopren oder deren Gemische, speziell Butadien, oder n-Butylacrylat.

Gegebenenfalls können als Komponente B12 Monomere enthalten sein, die die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Kerns in einem gewissen Bereich variieren. Als Beispiele derartiger monoethylenisch ungesättigter Comonomere können Styrol, substituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, 5 Methacrylsäure, Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure sowie deren Anhydride wie Maleinsäureanhydrid, Stickstoff-funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid, C₁₋₁₀-Alkylester der Acrylsäure wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, 10 i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sec.-Butylacrylat, tert.-Butyl-acrylat, Ethylhexylacrylat, die entsprechenden C₁₋₁₀-Alkylester der Methacrylsäure sowie Hydroxyethylacrylat, aromatische und araliphatische Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat sowie 2-Phenoxyethylmethacrylat, N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid, ungesättigte Ether wie Vinylmethylether sowie Gemische davon genannt werden.

Bevorzugt werden Styrol, α-Methylstyrol, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, 20 Acrylnitril oder deren Gemische als Komponente B12 eingesetzt, insbesondere Styrol und n-Butylacrylat oder deren Gemische, speziell Styrol. Sofern eine Komponente B12, jedoch keine Komponente B13 eingesetzt wird, beträgt der Anteil der Komponente B11 vorzugsweise 70 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 99 Gew.-% und der Anteil der Komponente B12 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Butadien/Styrol- und n-Butylacrylat/Styrol-Copolymere in dem angegebenen Mengenbereich.

Beispiele für vernetzende Monomere der Komponente B13 sind Divinylverbindungen wie Divinylbenzol, Diallylverbindungen wie Diallylmaleat, Allylester der Acryl- und Methacrylsäure, Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA), Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglykols und Butan-1,4-diols.

Als Ppropfauflage B2 setzt man vorzugsweise Styrol, α -Methylstyrol, sowie mit C₁-C₈-Alkyl kernalkylierte Styrole ein. Styrol ist besonders bevorzugt. Es können aber auch Mischungen der genannten Styrole eingesetzt werden.

5 Weiterhin kann B2 ein oder mehrere weitere, monoethylenisch ungesättigte Comonomere enthalten. Bevorzugte Comonomere sind Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat und -methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid.

10 Bevorzugte Ppropfauflagen B2 sind beispielsweise Polystyrol und Copolymeren aus Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat.

15 Besonders bevorzugt beträgt der Anteil an Styrol und/oder 2-Methylstyrol, oder deren Summe, mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%.

20 In einer weiteren Ausführungsform können auch Ppropfkautschuke verwendet werden, wie sie zum Beispiel in DE-A-4 011 163 verwendet werden. Diese Ppropfkautschuke sind dem Fachmann als sogenannte Säure-Base-Kautschuke bekannt.

Üblicherweise werden die Ppropfcopolymerivate B nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt. Dabei polymerisiert man in der Regel bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, bevorzugt 30 bis 80°C. Häufig werden übliche Emulgatoren mitverwendet, beispielsweise Alkalimetallsalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, Sulfosuccinate, Ethersulfonate oder Harzseifen. Vorzugsweise verwendet man die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.

30 In der Regel werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Ppropfgrundlage eingesetzten Monomere, eingesetzt.

Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der Dispersion soviel Wasser, daß die fertige Dispersion einen Feststoffgehalt von 20 bis 50 Gew.-% aufweist. Üblicherweise wird bei einem Wasser/Monomeren-Verhältnis von 2:1 bis 0,7:1
5 gearbeitet.

Zum Starten der Polymerisationsreaktion sind alle Radikalbildner geeignet, die bei der gewählten Reaktionstemperatur zerfallen, also sowohl solche, die allein thermisch zerfallen, als auch solche, die dies in Gegenwart eines Redox-Systems
10 tun. Als Polymerisationsinitiatoren kommen vorzugsweise Radikalbildner, beispielsweise Peroxide wie bevorzugt Peroxosulfate (etwa Natrium- oder Kaliumperroxidisulfat) und Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril in Betracht. Es können jedoch auch Redox-Systeme, insbesondere solche auf Basis von Hydroperoxiden wie Cumolhydroperoxid, eingesetzt werden.
15

In der Regel werden die Polymerisationsinitiatoren in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage-Monomeren, eingesetzt.

Die Radikalbildner und auch die Emulgatoren werden dem Reaktionsansatz
20 beispielsweise diskontinuierlich als Gesamtmenge zu Beginn der Reaktion, oder aufgeteilt in mehrere Portionen absatzweise zu Beginn und zu einem oder mehreren späteren Zeitpunkten zugefügt, oder kontinuierlich während eines bestimmten Zeitintervalls zugefügt. Die kontinuierliche Zugabe kann auch entlang eines Gradienten erfolgen, der z.B. auf- oder absteigend, linear oder exponentiell, oder
25 auch stufenweise (Treppenfunktion) sein kann.

Ferner kann man Molekulargewichtsregler wie Ethylhexylthioglycolat, n- oder t-Dodecylmercaptan oder andere Mercaptane, Terpinole und dimeres Methylstyrol oder andere zur Regelung des Molekulargewichts geeignete Verbindungen
30 mitverwenden. Die Molekulargewichtsregler werden dem Reaktionsansatz diskontinuierlich oder kontinuierlich zugefügt, wie dies für die Radikalbildner und Emulgatoren zuvor beschrieben wurde.

Zur Einhaltung eines konstant bleibenden pH-Wertes, der vorzugsweise bei 6 bis 9 liegt, kann man Puffersubstanzen wie $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, Natriumhydrogen-carbonat oder Puffer auf Basis Citronensäure/Citrat, mitverwenden. Regler und Puffersubstanzen werden in den üblichen Mengen eingesetzt, so daß sich nähere
5 Angaben hierzu erübrigen.

Man kann die Ppropfgrundlage in einer besonderen Ausführungsform auch durch Polymerisation der Monomeren B1 in Gegenwart eines feinteiligen Latex herstellen (sog. "Saatlatex-Fahrweise" der Polymerisation). Dieser Latex wird vorgelegt und
10 kann aus kautschukelastische Polymere bildenden Monomeren, oder auch aus anderen Monomeren, wie sie bereits genannt wurden, bestehen. Geeignete Saatlatices bestehen beispielsweise aus Polybutadien oder Polystyrol.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann man die Ppropfgrundlage B1
15 im sogenannten Zulaufverfahren herstellen. Bei diesem Verfahren wird ein bestimmter Anteil der Monomeren vorgelegt und die Polymerisation gestartet, wonach man den Rest der Monomeren ("Zulaufanteil") B1 als Zulauf während der Polymerisation zufügt. Die Zulaufparameter (Gestalt des Gradienten, Menge, Dauer, etc.) hängen von den anderen Polymerisationsbedingungen ab. Sinngemäß gelten
20 auch hier die zur Zugabeweise des Radikalstarters bzw. Emulgators gemachten Ausführungen.

Weiterhin eignen sich auch Ppropfcopolymerivate mit mehreren "weichen" und "harten" Schalen, wie sie beispielsweise in EP-A 0 534 212 beschrieben werden.
25
Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Menge und Dosierung des Emulgators und der anderen Polymerisationshilfsstoffe werden bevorzugt so gewählt, daß der erhaltene Latex des Ppropfcopolymerisates B eine mittlere Teilchengröße, definiert durch den d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung, von 80
30 bis 800 nm, bevorzugt 80 bis 600 nm und besonders bevorzugt 85 bis 400 nm aufweist.

Gemäß einer Ausführungsform stimmt man die Reaktionsbedingungen so aufeinander ab, daß die Polymerisat-Teilchen eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, also eine Größenverteilung mit zwei mehr oder weniger ausgeprägten Maxima.

5

Bevorzugt wird die bimodale Teilchengrößenverteilung durch eine (teilweise) Agglomeration der Polymerteilchen erzielt. Dazu kann beispielsweise wie folgt vorgegangen werden: Man polymerisiert die Monomeren, welche den Kern aufbauen, bis zu einem Umsatz von üblicherweise mindestens 90, bevorzugt größer 10 95 %, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Dieser Umsatz ist in der Regel nach 4 bis 20 Stunden erreicht. Der erhaltene Kautschuklatex hat eine mittlere Teilchengröße d_{50} von maximal 200 nm und eine enge Teilchengrößenverteilung (nahezu monodisperses System).

15 In der zweiten Stufe wird der Kautschuklatex agglomeriert. Dies geschieht in der Regel durch Zugabe einer Dispersion eines Acrylesterpolymerisates. Vorzugsweise werden Dispersionen von Copolymerisaten von (C_1-C_4 -Alkyl)estern der Acrylsäure, vorzugsweise von Ethylacrylat, mit 0,1 bis 10 Gew.-% polare Polymerisate bildenden Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder 20 Methacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder N-Vinylpyrrolidon, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Copolymerisat aus 96 Gew.-% Ethylacrylat und 4 Gew.-% Methacrylamid. Die Agglomerierdispersion kann gegebenenfalls auch mehrere der genannten Acrylesterpolymerisate enthalten.

25 Die Konzentration der Acrylesterpolymerisate in der zur Agglomeration verwendeten Dispersion soll im allgemeinen zwischen 3 und 40 Gew.-% liegen. Bei der Agglomeration werden 0,2 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-Teile der Agglomerierdispersion auf 100 Teile des Kautschuklatex, jeweils berechnet auf Feststoffe, eingesetzt. Die Agglomeration wird durch Zugabe der Agglomerierdispersion zum Kautschuk durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Zugabe ist normalerweise nicht kritisch, im allgemeinen dauert sie etwa 1 bis 30 Minuten bei 30 einer Temperatur zwischen 20 und 90°C, vorzugsweise zwischen 30 und 75°C.

Außer mittels einer Acrylesterpolymerisat-Dispersion kann der Kautschuklatex auch durch andere Agglomeriermittel wie Essigsäureanhydrid agglomeriert werden. Auch eine Agglomeration durch Druck oder Einfrieren (Druck- bzw. Gefrieragglomeration) ist möglich. Die genannten Methoden sind dem Fachmann bekannt.

5

Unter den genannten Bedingungen wird nur ein Teil der Kautschukteilchen agglomeriert, so daß eine bimodale Verteilung entsteht. Dabei liegen nach der Agglomeration im allgemeinen mehr als 50, vorzugsweise zwischen 75 und 95 % der Teilchen (Zahlen-Verteilung) im nicht agglomerierten Zustand vor. Der erhaltene teilagglomerierte Kautschuklatex ist verhältnismäßig stabil, so daß er ohne weiteres gelagert und transportiert werden kann, ohne daß Koagulation eintritt.

10

Um eine bimodale Teilchengrößenverteilung des Ppropfcopolymerisates B zu erzielen, ist es auch möglich, zwei verschiedene Ppropfcopolymerisate B' und B'', die sich in ihrer mittleren Teilchengröße unterscheiden, getrennt voneinander in üblicher Weise herzustellen und die Ppropfcopolymerisate B' und B'' im gewünschten Mengenverhältnis zusammenzugeben.

15

Die Herstellung der Ppropfaulage B2 kann unter den gleichen Bedingungen wie die Herstellung der Ppropfgrundlage B1 erfolgen, wobei man die Auflage B2 in einem oder mehreren Verfahrensschritten herstellen kann. Beispielsweise kann man bei einer zweistufigen Ppropfung zunächst Styrol bzw. α -Methylstyrol alleine und danach Styrol und Acrylnitril in zwei aufeinander folgenden Schritten polymerisieren. Diese zweistufige Ppropfung (zunächst Styrol, dann Styrol/Acrylnitril) ist eine bevorzugte Ausführungsform. Weitere Einzelheiten zur Herstellung der Ppropfpolymerisate B sind in DE-A 12 60 135 und 31 49 358 sowie EP-A-0 735 063 zu entnehmen.

20

Es ist vorteilhaft, die Ppropfpolymerisation auf die Ppropfgrundlage B1 wiederum in wäßriger Emulsion durchzuführen. Sie kann im gleichen System wie die Polymerisation der Ppropfgrundlage vorgenommen werden, wobei weiter Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Diese müssen mit den zur Herstellung der Ppropfgrundlage B1 verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren nicht identisch sein.

So kann es z.B. zweckmäßig sein, als Initiator für die Herstellung der Ppropfgrundlage B1 ein Persulfat zu verwenden, zur Polymerisation der Ppropfhülle B2 jedoch ein Redoxinitiatorsystem einzusetzen. Im übrigen gilt für die Wahl von Emulgator, Initiator und Polymerisationshilfsstoffen das bei der Herstellung der 5 Ppropfgrundlage B1 Gesagte. Das aufzupropfende Monomerengemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden.

Soweit bei der Ppropfung der Ppropfgrundlage B1 nicht gepropfte Polymere aus den Monomeren B2 entstehen, werden die Mengen, die in der Regel unter 10 Gew.-% 10 von B2 liegen, der Masse der Komponente B zugeordnet.

Komponente C

15 Die Komponente C ist ein Schichtsilikat. Geeignete Schichtsilikate sind beispielsweise in Hollemann, Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1985, Seiten 771 bis 776, aufgeführt.

Vorzugsweise werden Serpentin-Typen wie Chrysotil oder Antigorit, Kaolinit-
20 Typen wie Dikkit bzw. Nakrit oder Halloysit, Pyrophyllit, glimmerartige Silikate
der Vermiculit-, Illit- oder Montmorillonit/Beidellit-Reihe wie Montmorillonit sowie
Glimmer, ein Alumosilikat wie Muskovit, Phlogopit oder Biotit, eingesetzt. Ganz
besonders bevorzugt ist Glimmer. Unter Kaolinit-Typen soll dabei auch Kaolin,
dessen Hauptmineral Kaolinit ist, und unter glimmerartigen Silikaten auch
25 Bentonit, dessen Hauptmineral Montmorillonit ist, verstanden werden.

Komponente D

30 Unter Polycarbonaten D sollen Polycarbonate auf der Basis von Homopolycarbonaten und Copolycarbonaten verstanden werden. Als Bisphenole kommen dabei beispielsweise in Frage: Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)alkene, Bis-(hydroxyphenyl)ether. Es können aber auch alle anderen, für die Herstellung von Poly-

carbonaten geeigneten, Bisphenole eingesetzt werden, wie sie u.a. in der Monographie H. Schnell, Chemistry und Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964, in US 2,999,835 und in DE-A 22 48 817 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Polycarbonate auf der Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan. Die Synthese der Polycarbonate wird beispielsweise in US 2,999,835 und GB-A 7 72 627 beschrieben. Die Komponente D weist relative Viskositäten $\eta_{spéc/c}$ im Bereich von 1,1 bis 1,5 [ml/g] auf, entsprechend mittleren Molgewichten \bar{M}_n im Bereich von 25.000 bis 200.000.

10

Komponente E

Als Komponente E können weitere übliche Hilfs- und Füllstoffe eingesetzt werden. Derartige Stoffe sind beispielsweise Gleit- oder Entformungsmittel, Wachse, 15 Pigmente, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind z.B. Stearinsäuren, Stearylalkohol, 20 Stearinsäureester oder -amide sowie Siliconöle, Montanwachse und solche auf Basis von Polyethylen und Polypropylen.

Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Phthalocyanine, Ultramarinblau, Eisenoxide oder Ruß, sowie die gesamte Klasse der organischen Pigmente.

Unter Farbstoffen sind alle Farbstoffe zu verstehen, die zur transparenten, halbtransparenten oder nichttransparenten Einfärbung von Polymeren verwendet 25 werden können, insbesondere solche, die zur Einfärbung von Styrolcopolymeren geeignet sind. Derartige Farbstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise Antimonoxide wie Sb₂O₃ 30 und/oder halogenierte organische Verbindungen.

Geeignete Antioxidantien sind insbesondere sterisch gehinderte einkernige oder mehrkernige phenolische Antioxidantien, die auf verschiedene Weise substituiert und auch über Substituenten verbrückt sein können. Hierzu zählen neben monomeren auch oligomere Verbindungen, die aus mehreren phenolischen 5 Grundkörpern aufgebaut sein können. Ferner kommen Hydrochinone und Hydrochinonanaloge und substituierte Verbindungen in Betracht, ebenso Antioxidantien auf Basis von Tocopherolen und deren Derivaten. Auch Mischungen verschiedener Antioxidantien können verwendet werden. Prinzipiell können alle handelsüblichen oder für Styrolcopolymere geeigneten Verbindungen eingesetzt 10 werden, etwa Topanol® oder Irganox.

Zusammen mit den zuvor beispielhaft genannten phenolischen Antioxidantien können sogenannte Costabilisatoren mitverwendet werden, insbesondere phosphor- oder schwefelhaltige Costabilisatoren. Solche P- oder S-haltigen Costabilisatoren 15 sind dem Fachmann bekannt und handelsüblich.

Geeignete Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung sind z.B. verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), wie sie z.B. als Tinuvin® kommerziell erhältlich sind.

20 Als Beispiele für faserförmige bzw. pulvelförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff- oder Glasfasern in Form von Glasgeweben, Glasmatten oder Glasseidenrovings, Schnittglas, Glaskugeln sowie Wollastonit genannt, besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit 25 den Blendkomponenten mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

Die einzelnen Zusatzstoffe werden in den jeweils üblichen Mengen verwendet, so 30 daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen, aufgebaut aus den Komponenten:

a: 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, einer Hartkomponente aus einem oder mehreren Copolymerisaten von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril weniger als 28 Gew.-% beträgt, als Komponente A,

b: 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, mindestens eines Propfcopolymerisats B aus

10 b1: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen teilchenförmigen Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C als Komponente B1 und

15 b2: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer Ppropfaulage aus Polystyrol oder einem Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril weniger als 28 Gew.-% beträgt, als Komponente B2,

wobei die Summe der eingesetzten Komponenten A + B 10 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, beträgt,

20 c: 0,05 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, eines Schichtsilikats, als Komponente C,

d: 0 bis 90 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, mindestens eines Polycarbonates als Komponente D,

25 e: 0 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, weiterer üblicher Hilfs- und Füllstoffe als Komponente E.

Die bevorzugten Anteile der Komponenten A bis E in dem Styrolcopolymerisat entsprechen den vorstehend (zu Beginn) aufgeführten bevorzugten Anteilen.

30 Trotz des geringen Acrylnitrilgehaltes zeigen die erfundungsgemäß thermoplastischen Formmassen eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit.

Herstellung der Formmassen

Die Herstellung der Styrolcopolymerisate mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit, aufgebaut aus den Komponenten A, C und gegebenenfalls B, D und E mit:

- a: 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, einer Hartkomponente aus einem oder mehreren Copolymerisaten von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-% beträgt, als Komponente A,
- b: 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, mindestens eines Propfcopolymerisats B aus

15 b1: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen teilchenförmigen Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C als Komponente B1 und

 b2: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer Pfropfauflage aus Polystyrol oder einem Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-% beträgt, als Komponente B2,

20 wobei die Summe der eingesetzten Komponenten A + B 10 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, beträgt,

- c: 0,05 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, eines Schichtsilikats, besonders bevorzugt Glimmer, als Komponente C,
- d: 0 bis 90 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, mindestens eines Polycarbonates als Komponente D,
- e: 0 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, weiterer üblicher Hilfs- und Füllstoffe als Komponente E,

erfolgt vorzugsweise durch separates Herstellen der einzelnen Komponenten. Die Komponente A wird mit der Komponente C entweder vermengt, gegebenenfalls mit den Komponenten B, D und E innig vermischt und vorzugsweise extrudiert, oder alle Komponenten werden in einen Extruder dosiert.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform werden A und C in einem Taumelmischer vermengt und gegebenenfalls mit der Komponente B und gegebenenfalls D und E in einem Extruder innig vermischt. Anschließend wird die erhaltene Formmasse vorzugsweise extrudiert, schnell abgekühlt und granuliert.

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten aus den Komponenten A, C und gegebenenfalls B, D und E aufgebauten Styrolcopolymerisate mit erhöhter Chemikalienbeständigkeit weisen vorzugsweise einen Anteil an Acrylnitril von weniger als 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 27 Gew.-%, in den Komponenten A und gegebenenfalls B2, bezogen auf die jeweilige Komponente, auf.

15

Die bevorzugten Anteile der Komponenten A bis E in dem Styrolcopolymerisat entsprechen den vorstehend (zu Beginn) aufgeführten bevorzugten Anteilen.

20

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

25

1. Herstellung des Ppropfcopolymerisates B

1.1. Herstellung der Ppropfgrundlage B1

30

1.1.1 Polybutadien-Kautschuk als Ppropfgrundlage (K1, Tabelle 1)

43120 g Butadien werden in Gegenwart von 432 g tert.-Dodecylmercaptan (TDM), 311 g Kaliumsalz von C₁₂-C₂₀-Fettsäuren, 82 g Kaliumpersulfat, 147 g Natriumhydrogencarbonat und 58400 g Wasser bei 65°C zu einem Polybutadienlatex polymerisiert. Im einzelnen wurde verfahren wie in der EP-A-0 062 901, Bsp. 1, S. 5 9, Z. 20 – S. 10, Z. 6 beschrieben. Der Umsatz betrug 95 % oder darüber. Die mittlere Teilchengröße d₅₀ des Latex betrug 80 bis 120 nm.

Zur Agglomeration des Latex wurden 35000 g des erhaltenen Latex bei 65°C durch Zugabe von 2700 g einer Dispersion (Feststoffgehalt 10 Gew.-%) aus 96 Gew.-% 10 Ethylacrylat und 4 Gew.-% Methacrylsäureamid agglomeriert (partielle Agglomeration).

1.1.2 n-Butacrylat-Polymer als Ppropfgrundlage (K2, Tabelle 1)

15 Bei Verwendung eines n-Butylacrylat-Polymers als Ppropfgrundlage B1 wird wie in EP-A-0 735 063, Beispiele V1 und V2 vorgegangen.

1.2. Herstellung des Ppropfcopolymerisates B (Ppropfung von K1 oder K2)

20 Dem agglomerierten Latex (K1 oder K2) wurden 9000 g Wasser, 130 g Kaliumsalz von C₁₂-C₂₀-Fettsäuren und 17 g Kaliumperoxodisulfat zugefügt. Anschließend wurden die in Tabelle 2 angegebenen Monomerenmischungen bei 75°C innerhalb von 4 Stunden unter Rühren zugefügt. Der Umsatz, bezogen auf die Ppropfmonomeren, war nahezu quantitativ.

25 Die erhaltene Dispersion wurde mit einer wässrigen Dispersion eines Antioxidans versetzt und anschließend durch Zugabe einer Magnesiumsulfatlösung koaguliert und getrocknet.

Tabelle 1: Ppropfgrundlage B1

Beispiel	K1	K2
Monomere [Gew.-%]		
Butadien	100	0
Vernetzer	0	2
n-Butylacrylat	0	98
Eigenschaften:		
Quellungsindex	32	
Gelgehalt [%]	70	

5 K1: Poly(butadien)-Kautschuk
 K2: Poly(butylacrylat)-Kautschuk

Tabelle 2: Ppropfpolymerisat B (Ba, Bb)

10

Komponente	Ba	Bb
Ppropfgrundlage aus Beispiel	K2	K1
Monomere [Gew.-%] der Propfaulage B2		
Styrol	75	80
Acrylnitril	25	20

Ba: Poly(butylacrylat)-Ppropfkautschuk mit einer Ppropfaulage aus Styrol/Acrylnitril 75/25

15 Bb: Poly(butadien)-Ppropfkautschuk mit einer Ppropfaulage aus Styrol/Acrylnitril 80/20

2. Herstellung der Polymerivate A

20 Die thermoplastischen Polymerivate A wurden nach dem Verfahren der kontinuierlichen Lösungspolymerisation hergestellt, wie es im Kunststoff-Handbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Band V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München 1969, S 122 – 124, beschrieben ist. Tabelle 3 faßt die Zusammensetzungen und Eigenschaften zusammen.

Tabelle 3: thermoplastische Polymerisate A (Aa, Ab)

Komponente	Aa	Ab
Monomeren [Gew.-%]		
Styrol	75	76
Acrylnitril	25	24
Viskositätszahl VZ [ml/g]	81	67

5 Aa, Ab: Poly(styrol-co-acrylnitril)

3. Komponente C

10 Als Komponente C wurde Glimmer SX 400® von Microfine Materials eingesetzt.

4. Herstellung von Abmischungen aus den Komponenten A, B und C

15 4.1 Abmischung der Komponenten A und C

Die Komponente A wurde mit der Komponente C in einem Taumelmischer vermischt.

20 4.2 Abmischung mit dem Ppropfkautschuk B nach vorheriger Trocknung

Der Ppropfkautschuk B wurde mit der Mischung der Komponenten A und C in einem Extruder, Typ ZSK 30 von Werner und Pfleiderer, bei 250°C und 250 min⁻¹ bei einem Durchsatz von 10 kg/h innig vermischt. Die Formmasse wurde extrudiert und die schmelzflüssige Polymermischung wurde einer schnellen Abkühlung unterworfen, in dem sie in ein Wasserbad von 30°C eingeleitet wurde. Die erstarrte Formmasse wurde granuliert.

In Tabelle 4 sind verschiedene Abmischungen der Komponenten A, B und C aufgeführt. 1V und 5V sind Vergleichsbeispiele, in denen die Komponente C fehlt

Tabelle 4: Abmischungen

Abmischung	Komponente Aa [Gew.-Teile]	Komponente Ab [Gew.-Teile]	Komponente Ba [Gew.-Teile]	Komponente Bb [Gew.-Teile]	Komponente C [Gew.-Teile]
1V	70		30		
2	70		30		0,5
3	70		30		1,5
4	70		30		3
5V		70		30	
6		70		30	1,5

5

5. Prüfungen

Messung der Benzinbeständigkeit:

Lagerung in Superbenzin bei 23°C

10 Probekörper: Zugstab 170x10x4 mm (ca. 10,0 g)

Messung der Gewichtsaufnahme in Gew.-% nach 1d, 2d, 3d, 4d (keine DIN-Norm)

Tabelle 5: Ergebnisse

Beispiel	Gewichts-aufnahme (Gew.-%) 1d	Gewichts-aufnahme (Gew.-%) 2d	Gewichts-aufnahme (Gew.-%) 3d	Gewichts-aufnahme (Gew.-%) 4d
1V	48	82	113	
2	12	20	31	
3	10	15	20	
4	10	17	23	
5V	17,3	26,6	35,4	42,3
6	13,5	20,2	25,9	30,9

15

5

Patentansprüche

1. Verwendung von Schichtsilikaten zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit, Verringerung der Quellung und Verbesserung der Spannungsrißbeständigkeit von Styrolcopolymerisaten.
10
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Chemikalienbeständigkeit gegenüber Chemikalien ausgewählt aus Alkoholen, C₃- bis C₈-Alkanen, Benzin, Superbenzin, Diesel, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Salzen des Hypochlorits und Natrium dichloroisocyanat-Dihydrat verbessert wird.
15
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Schichtsilikate ausgewählt aus Kaolinit-, Serpentin-Typen, Pyrophyllit und glimmerartigen Silikaten und Glimmer eingesetzt werden.
20
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrolcopolymerisate aus den Komponenten A, C und gegebenenfalls B, D und E aufgebaut sind, mit:
25
 - a: 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, einer Hartkomponente aus einem oder mehreren Copolymerisaten von Styrol und/oder α-Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-% beträgt, als Komponente A,
30
 - b: 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A + B, mindestens eines Propfcopolymerisats B aus

b1: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer kautschukelastischen teilchenförmigen Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C als Komponente B1 und

5 b2: 10 bis 90 Gew.-% mindestens einer Pfropfaulage aus Polystyrol oder einem Copolymerisat von Styrol und/oder α-Methylstyrol mit Acrylnitril, wobei der Anteil an Acrylnitril 10 bis 50 Gew.-% beträgt, als Komponente B2,

10 wobei die Summe der eingesetzten Komponenten A + B 10 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, beträgt,

c: 0,05 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, eines Schichtsilikats, als Komponente C,

15 d: 0 bis 90 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, mindestens eines Polycarbonates als Komponente D,

e: 0 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten, weiterer üblicher Hilfs- und Füllstoffe als Komponente E.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an
20 Acrylnitril in den Komponenten A und gegebenenfalls B2 der Styrolcopolymerivate weniger als 28 Gew.-%, bezogen auf die jeweils entsprechende Komponente beträgt.

6. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an
25 Acrylnitril 18 bis 27 Gew.-% beträgt.

7. Thermoplastische Formmassen, aufgebaut aus den Komponenten A, C und gegebenenfalls B, D und E gemäß Anspruch 5 oder 6.

30 8. Verfahren zur Herstellung von Styrolpolymeraten mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit, aufgebaut aus den Komponenten A, C und gegebenenfalls B, D und E gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A, C und gegebenenfalls B, D und

E separat hergestellt werden, die Komponente A mit der Komponente C vermenkt und gegebenenfalls mit den Komponenten B, D und E innig vermischt und anschließend extrudiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte...inal Application No

PCT/EP 00/02110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/34 C08K7/00 C08L25/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 30 062 A (BASF AG) 29 January 1998 (1998-01-29) page 10, line 18 - line 21 page 8, line 3 - line 6 -----	1-8
A	DE 38 06 548 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 15 September 1988 (1988-09-15) page 5, line 3 - line 4 page 4, line 43 - line 64 claim 1 -----	1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 July 2000

02/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02110

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19630062	A	29-01-1998	WO	9804629 A	05-02-1998
DE 3806548	A	15-09-1988	JP	7030252 B	05-04-1995
			JP	63215775 A	08-09-1988
			JP	7030253 B	05-04-1995
			JP	63221168 A	14-09-1988
			JP	1198645 A	10-08-1989
			JP	1955517 C	28-07-1995
			JP	6084456 B	26-10-1994
			US	4889885 A	26-12-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02110

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K3/34 C08K7/00 C08L25/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 30 062 A (BASF AG) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 10, Zeile 18 - Zeile 21 Seite 8, Zeile 3 - Zeile 6 ---	1-8
A	DE 38 06 548 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 15. September 1988 (1988-09-15) Seite 5, Zeile 3 - Zeile 4 Seite 4, Zeile 43 - Zeile 64 Anspruch 1 -----	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. Juli 2000

02/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02110

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19630062 A	29-01-1998	WO	9804629 A	05-02-1998
DE 3806548 A	15-09-1988	JP	7030252 B	05-04-1995
		JP	63215775 A	08-09-1988
		JP	7030253 B	05-04-1995
		JP	63221168 A	14-09-1988
		JP	1198645 A	10-08-1989
		JP	1955517 C	28-07-1995
		JP	6084456 B	26-10-1994
		US	4889885 A	26-12-1989